## Use of alkyl (ether) phosphates as emulsifiers for preparing nanoemulsions, e.g. for cosmetic, textile or agrochemical applications

## Patent Number : **EP1264633**

International patents classification: B01F-003/08 B01F-017/00 B01F-017/14 A61K-007/00 B01F-017/42 B01F-017/56 B01J-013/00

#### • Abstract :

EP1264633 A NOVELTY - Alkyl (ether) phosphates (I) are used as emulsifiers for preparing nanoemulsions.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for nanoemulsions with an average droplet size below 3 microns comprising an alkyl (ether) phosphate, an alkyl or alkenyl oligoglycoside, a mineral oil and/or Guerbet alcohol, and water.

USE - (I) Are useful for preparing nanoemulsions, e.g. for cosmetic, textile or agrochemical applications.

ADVANTAGE - Nanoemulsions prepared using (I) have an extremely fine droplet size, have good phase stability during storage, and permit stable incorporation of a wide range of active ingredients. (Dwg.0/0)

#### • Publication data:

Patent Family: EP1264633 A1 20021211 DW2003-14 B01F-017/00 Ger 18p \* AP: 2001EP-0114065 20010608 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

WO2002100522 A1 20021219 DW2003-14 Ger AP: 2002WO-EP05955 20020531 DSNW: AU BR CA CN JP KR MX US AU2002312961 A1 20021223 DW2004-52 B01F-017/00 FD: Based on WO2002100522 AP: 2002AU-0312961 20020531

## US20040167232 A1 20040826 DW2004-57 B01F-

003/08 AP: 2002WO-EP05955 20020531; 2003US-0479686 20031204

JP2005500149 W 20050106 DW2005-05 B01F-017/14 51p FD: Based on WO2002100522 AP: 2002WO-EP05955 20020531; 2003JP-0503335 20020531

Priority n°: 2001EP-0114065 20010608

Covered countries: 34
Publications count: 5

## • Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (COGN-) COGNIS IBERIA SL
(LLOS/) BIGORRA LLOSAS J
(CALD/) CALDERO G
(SUBI/) PI SUBIRANA R
(FERN/) TORRES FERNANDEZ M
Inventor(s): CALDERO G; LLOSAS BIGGORA J; PI
SUBIRANA R; TORRES FERNANDEZ M; BIGORRA LLOSAS J

## Accession codes :

Accession N°: 2003-142270 [14] Sec. Acc. n° CPI: C2003-036422

## • Derwent codes:

Manual code: CPI: A10-E08 A10-E20 A12-V04 A12-W04 B04-C03C B05-B01P B12-M03 C04-C03C C05-B01P C12-M03 D08-B10 E05-G09C E10-E04K F01-D Derwent Classes: A96 A97 B07 C07 D21

E19 F06

Compound Numbers: RA02L0-K
RA02L0-M RA037T-K RA037T-M
RA0218-K RA0218-M RA4SBZ-K
RA4SBZ-M 0083-27901-K 0083-27901-M
0083-27902-K 0083-27902-M R03651-K
R03651-M R03652-K R03652-M R07498-K
R07498-M 0083-27903-K 0083-27903-M
0083-27904-K 0083-27904-M R03651-K
R03651-M R03652-K R03652-M R07498-K
R07498-M 0083-27903-K 0083-27903-M
0083-27904-K 0083-27904-M

## • <u>Update codes</u>:

Basic update code: 2003-14
Equiv. update code: 2003-14; 2004-52; 2004-57; 2005-05

Others:

API Access. Nbr

API P200306869

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred

Phosphates: (I) are of formula (Ia).

R1 = 6-22C alkyl or alkenyl;

R2 = H or 6-22C alkyl or alkenyl;

R3 = H or 6-22C alkyl or alkenyl, preferably

H; and

m+n+p = 0-30.

Preferred Nanoemulsions: These also include a

fatty alcohol and/or a polyol polyhydroxystearate.

Keyword Index Terms

[1] 104380-0-0-0-CL; 103242-0-0-0-CL; 124145-0-0-0-CL; 0083-27901-CL; 0083-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

27902-CL; 93536-0-0-0-CL; 130726-0-0-0-CL; 130829-0-0-0-CL; 0083-27903-CL; 0083-

27904-CL

UP4

2003-02

UE4

2003-02; 2004-08; 2004-09; 2005-01

THIS PAGE BLANK USPTO)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 264 633 A1

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 11.12.2002 Patentblatt 2002/50

(51) Int CI.7: **B01F 17/00**, A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 01114065.4

(22) Anmeldetag: 08.06.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Cognis Iberia, S.L. 08755 Castellbisbal, (Barcelona) (ES)

(72) Erfinder:

Caldero, Gabriele
 08034 Barcelona (ES)

• Pi Subirana, Rafael 08400 Granollers (ES)

 Liosas Biggora, Joaquim 08203 Sabadeli (ES)

Torres Fernandez, Marta
 08980 Sant Feliu de Llobregat (ES)

(74) Vertreter: Fabry, Bernd, Dr. et al c/o Cognis Deutschland GmbH, CRT-IP, Postfach 13 01 64 40551 Düsseldorf (DE)

(54) Verwendung von Alkyl(ether)phosphaten(I)

(57) Vorgeschlagen wird die Verwendung von Alkyl(ether)phosphaten als Emulgatoren zur Herstellung von Nanoemulsionen.

EP 1 264 633 A1

## Beschreibung

5

10

## Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Emulsionen und betrifft die Verwendung von speziellen Phosphorsäureestern zur Herstellung besonders feinteiliger und stabiler Emulsionen, beispielsweise für die Kosmetik, die Textiltechnik oder den Agrobereich sowie ausgewählte Nanoemulsionen.

## Stand der Technik

[0002] Unter dem Begriff "Nanoemulsionen" versteht der Fachmann Emulsionen besonderer Feinteiligkeit, die üblicherweise im Mittel Tröpfchengrößen unterhalb von 3 µm, vorzugsweise unter 500 nm aufweisen. Dem Trend der Zeit folgend, nachdem man sich von der Mikronisierung der Stoffe unerwartete Eigenschaften und den Zugang zu neuen Anwendungsfeldem erhofft, hat auch die Forschung an entsprechend feinteiligen Emulsionen in den letzten Jahren einen unerhörten Aufschwung erlebt. Nanoemulsionen werden heute sowohl im Bereich der Kosmetik eingesetzt, wenn es um besondere sensorische Effekte auf der Haut geht, als auch in der Agrotechnik, beispielsweise bei der Herstellung effektiver Pestizidkonzentrate. Einfach ist die Herstellung dieser Zubereitungen indes nicht. Die Zerkleinerung der Tröpfchen bedarf in der Regel des Eintrags erheblicher Mengen an Rührenergie, was die Herstellung sehr aufwendig macht. Im übrigen neigen Nanoemulsionen dazu, im Laufe der Lagerung und insbesondere bei Temperatureinfluss zu koazervieren, d.h. wieder größere Tröpfchen zu bilden, was zu Änderungen in der Viskosität und damit auch der Stabilität der Emulsionen führen kann. Es besteht daher ein erheblicher Wunsch, Nanoemulsionen ohne die geschilderten Nachteile herstellen zu können.

[0003] Die Aufgabe der Erfindung hat also darin bestanden, Nanoemulsionen zur Verfügung zu stellen, die sich einfach, beispielsweise mit geringer Scherleistung herstellen lassen, einen mittleren Tröpfchendurchmesser kleiner 3 µm, vorzugsweise kleiner 500 nm aufweisen und auch bei Temperaturbelastung stabil sind. Schließlich sollten sich auch unterschiedlichste Wirkstoffe stabil einarbeiten lassen.

## Beschreibung der Erfindung

[0004] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkyl(ether)phosphaten zur Herstellung von Nanoemulsionen, speziell solchen, die einen mittleren Tröpfchendurchmesser von kleiner 3 μm, vorzugsweise kleiner 500 nm aufweisen.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass unter den anionischen Emulgatoren speziell Alkylphosphate und/oder Alkyletherphosphate, die problemlose Herstellung von Nanoemulsionen unterstützen. Die Emulsionen sind nicht nur extrem feinteilig, sondem auch bei Temperaturlagerung stabil, d.h. entmischen sich weder noch zeigen sie Vergelung, und erlauben auch die stabile Einarbeitung von unterschiedlichsten Wirkstoffen. Die Konsistenz der Emulsionen reicht dabei von dünnflüssig bis pastös. Die Erfindung schließt die Erkenntnis min ein, dass besonders vorteilhafte Nanoemulsionen erhalten werden, wenn die Alkyl(ether)phosphate zusammen mit Co-Emulgatoren vom Typ der Alkyloligoglykoside und Ölkörpern vom Typ der Mineralöle oder Guerbetalkohole eingesetzt werden.

## Alkyl(ether)phosphate

40

50

55

[0006] Alkylphosphate und Alkyletherphosphate - synonym wird vielfach auch der Begriff Phosphorsäureester verwendet - stellen bekannte anionische Emulgatoren dar, die üblicherweise durch Umsetzung von längerkettigen Alkoholen oder deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten mit Phosphorpentoxid oder Polyphospjhorsäure hergestellt werden, wobei das für die Eigenschaften wichtige Mono-/Diester-verhältnis über die Auswahl des Phosphatierungsmittels sowie der stöchiometrischen Einsatzverhältnisse erfolgt. Üblicherweise folgen die Alkyl(ether)phosphate der Formel (I),

$$R^{1}(OCH_{2}CH_{2})_{n}O-P-O(CH_{2}CH_{2}O)_{m}R^{2}$$

$$O(CH_{2}CH_{2}O)_{p}R^{3}$$
(I)

in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder ebenfalls einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest

mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht sowie die Summe (m+n+p) 0 oder eine Zahl von 1 bis 30 bedeutet. Bevorzugt ist die Verwendung solcher Alkyl(ether)phosphate, bei denen R¹ und R² für Alkylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff und die Summe (m+n+p) für 0 der Zahlen von 5 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Phosphatierungsprodukte von Fettalkoholen, wie etwa Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Palmoleylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachydylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische, die durch Hydrierung der entsprechenden Fettsäurealkylester erhalten werden. Bevorzugt ist der Einsatz von Alkylphosphaten bzw. Alkyletherphosphaten auf Basis von technischen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>- oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Kokosalkoholschnitten. Verwendet werden können auch Mischungen von Alkylphosphaten und Alkyletherphosphaten, insbesondere solche, die durch gemeinsame Phosphatierung von Fettalkoholen und Fettalkoholpolyglycolethern erhalten werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Alkyl(ether)phsophate einzusetzen, bei denen es sich überwiegend um Mono/Diester-Gemische handelt, die also nur geringe oder gar keine Anteile an Triestern aufweisen. In Abhängigkeit des konkreten Anwendungsfeldes kann es daher entweder bevorzugt sein, Produkte einzusetzen, bei denen es sich überwiegend um Monoester oder um Diester handelt. Typischerweise können die Emulgatoren in Mengen von 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 3 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Nanoemulsionen - enthalten sein.

## Co-Emulgatoren

20

25

*30* 

*35* 

40

45

[0007] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Alkyl(ether)phosphate zusammen mit Co-Emulgatoren, speziell nichtionischen Verbindungen einzusetzen. Für diesen Zweck kommen beispielsweise in Betracht:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- > Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
  - > Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - > Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - > Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
  - > Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
  - Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE 1165574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- > Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
  - > Wollwachsalkohole;
- > Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- ➤ Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- > Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1,TR-2) von Goodrich;
- > Polyalkylenglycole sowie
- > Glycerincarbonat.

## > Ethylenoxidanlagerungsprodukte

50 [0008] Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 2024051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

## ➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0009] Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt. Alkyloligoglucoside sind als Co-Emulgatoren besonders bevorzugt, insbesondere dann wenn sie herstellungsbedingt im Gemisch mit Fettalkoholen vorliegen. Eine besonders bevorzugte Mischung stellt die Kombination von Cetearylglucoside und Cetearylalkohol, beispielsweise im Gewichtsverhältnis 40 : 60 bis 60 : 40, die unter der Marke Emulgade® PL 6850 (Cognis Deutschland GmbH) im Handel ist.

## > Partialglyceride

15

25

[0010] Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Gitronensäuremonoglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid, Äpfelsäurediglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

#### Sorbitanester

[0011] Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquiiricinoleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquiiricinoleat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiiricinoleat, Sorbitandiiricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquiitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandicitrat, Sorbitandiistrat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandiistrat, Sorbi

35

## Polyglycerinester

[0012] Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Polyolpolyhydroxystearaten, speziell Polyglycerinpolyhydroxystearat wiederum in Abmischung mit Alkyl- und/oder Alkyloligoglykosiden, beispielsweise im Gewichtsverhältnis 25: 75 bis 75: 25, wie sie etwa unter der Marke Eumulgin® VL75 (Cognis Deutschland GmbH) im Handel sind.

## Anionische Emulgatoren

[0013] Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

55

*50* 

## > Amphotere und kationische Emulgatoren

[0014] Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside

werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammonlumgruppe und mindestens eine Carboxylatund eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine frele Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropion-säuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyllminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationtenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind. [0015] Typischerweise können die Co-Emulgatoren in Mengen von 5 bis 15, vorzugsweise 7 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Nanoemulsionen - enthalten sein.

## 20 Ölkörper

5

[0016] Zur Herstellung von Emulsionen, natürlich auch Nanoemulsionen, werden zwingend Ölkörper benötigt. Zu diesem Zweck kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylerucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenylerucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylerucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub>-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen (vgl. DE 19756377 A1), insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C2-C12-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, wie z.B. Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv®TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z.B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht. Besonders feinteilige und stabile Nanoemulsionen werden unter Einsatz von Mineralölen und/oder Guerbetalkoholen erhalten, deren Verwendung damit auch bevorzugt ist. Typischerweise können die Ölkörper in Mengen von 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Nanoemulsion - enthalten sein.

## Nanoemulsionen

50

55

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Nanoemulsionen mit mittleren Tröpchendurchmessern kleiner 3 um, enthaltend

- (a) Alkyl(ether)phosphate,
  - (b) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
  - (c) Mineralöle und/oder Guerbetalkohole und

(f) Wasser,

welche gegebenenfalls weiterhin einen Gehalt an

- (d) Fettalkoholen und/oder
- (e) Polyolpolyhydroxystearaten

aufweisen können. Vorzugsweise enthalten die Nanoemulsionen

- (a) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Alkyl(ether)phosphate,
- (b) 5 bis 15, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (c) 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Mineralöle und/oder Guerbetaikohole,
- (d) 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% Fettalkohole und
- (e) 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% Polyolpolyhydroxystearate,

15

5

10

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren typischen Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

## Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

20

[0018] Die unter Einsatz der Alkyl(ether)phosphate hergestellten Nanoemulsionen können ihrerseits zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/ Fett-Massen, Stiftpräparaten, Pudern oder Salben dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe weitere milde Tenside, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

30

45

## Tenside

[0019] Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, A-midseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, A-cylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate und Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis). Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk (en)yloligoglykoside bzw. Glucoronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Monound/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α-Olefinsulfo-

nate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

## Fette und Wachse

5

20

[0020] Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d.h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Produkte, die im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen, als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC). Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephaline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

## Periglanzwachse

[0021] Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

## Konsistenzgeber und Verdickungsmittel

[0022] Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Als besonders wirkungsvoll haben sich auch Bentonite, wie z.B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox) erwiesen, bei dem es sich um eine Mischung aus Cyclopentasiloxan, Disteardimonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Weiter in Frage kommen Tenside, wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

## Überfettungsmittel

[0023] Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

## 55 Stabilisatoren

50

[0024] Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminiumund/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

## Polymere

10

15

20

[0025] Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoi-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyl-diallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

[0026] Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/ Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/ Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage. Weitere geeignete Polymere und Verdickungsmittel sind in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) aufgeführt.

## 25 Siliconverbindungen

[0027] Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm.Toil. 91, 27 (1976).

## **UV-Lichtschutzfilter und Antioxidantien**

[0028] Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- > 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- ➤ 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- ➤ Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- > Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- > Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- > Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- > Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- > Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- ➤ Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

[0029] Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

35

40

45

50

55

*30* 

- > 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolam-monium- und Glucammoniumsalze:
- > Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- > Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0030] Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders günstige Kombinationen bestehen aus den Derivate des Benzoylmethans,, z.B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene) in Kombination mit Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimtsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimtsäureisoamylester. Vorteilhaft werden deartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

[0031] Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) sowie Parf.Kosm. 3, 11 (1999) zu entnehmen.

[0032] Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D, L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, \( \gamma\)-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

## Biogene Wirkstoffe

55

5

20

[0033] Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbin-

säure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte, β-Glucane; Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte, wie z. B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen.

## 5 Deodorantien und keimhemmende Mittel

[0034] Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

#### Keimhemmende Mittel

10

15

20

25

40

45

50

[0035] Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4 dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Tridosan), 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)-phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-lod-2-propinylbutylcarbamat, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

## > Enzyminhibitoren

[0036] Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

## ➤ Geruchsabsorber

[0037] Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfüms unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisam-

brene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

> Antitranspirantien

5

10

15

[0038] Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schwelßdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfrele Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- > adstringierende Wirkstoffe,
- ➤ Ölkomponenten,
- > nichtionische Emulgatoren,
- > Coemulgatoren,
- > Konsistenzgeber,
- > Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
- > nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.
- [0039] Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorohydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:
  - > entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
  - > synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- 30 ➤ öllösliche Parfümöle.

[0040] Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

Filmbildner

*35* 

40

[0041] Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chltosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

## Antischuppenwirkstoffe

[0042] Als Antischuppenwirkstoffe kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimythylpentyl)-2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{-4-{2-(2.4-dichlorphenyl) r-2-(IH-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphenyl}piperazin, Ketoconazol, Elubiol, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyehtylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizinolpolyehtoxylat, Schwfel-teer Destlllate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanolamid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion / Dipyrithion-Magnesiumsulfat in Frage.

## Quellmittel

[0043] Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

## Insekten-Repellentien

[0044] Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage

## Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

[0045] Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhinbitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Ferulasäure, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

## **Hydrotrope**

5

10

20

25

30

40

55

[0046] Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- ➤ Glycerin;
- > Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- > technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- > Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- > Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methylund Butylglucosid;
- > Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- > Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glücose oder Saccharose;
- > Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- ➤ Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

## Konservierungsmittel

[0047] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die unter der Bezeichnung Surfacine® bekannten Silberkomplexe und die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

## Parfümöle und Aromen

[0048] Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Y-lang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetal $dehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jonone, \alpha-Isomethyliononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. \ die Jononellal, Lilial und Bourgeonal z.B. \$ und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeren-

öl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilllat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt. Als Aromen kommen beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Citronenöl, Wintergrünöl, Nelkenöl, Menthol und dergleichen in Frage.

#### 10 Farbstoffe

[0049] Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Welnhelm, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Beispiele sind Kochenillerot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I.42051), Indigotin (C.I.73015), Chlorophyllin (C.I.75810), Chinolingelb (C.I.47005), Titandioxid (C.I.77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) und Krapplack (C.I.58000). Als Lumineszenzfarbstoff kann auch Luminol enthalten sein. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0050] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

## Beispiele

45

55

[0051] Es wurden verschiedene Nanoemulsionen mit und ohne Verwendung von Alkyl(ether)-phosphaten hergestellt und die mittlere Tröpfchengröße unter dem Mikroskop bestimmt. Anschließend wurden die Emulsionen über einen Zeitraum von 1 bis 4 Wochen bei 20 bzw. 40 °C gelagert. Dabei steht (+) für eine unverändert stabile Emulsion, während (-) Trennung bzw. Vergelung bedeutet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beispiele 1 bis 6 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich. Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Emulsionen bedeutend feinteiliger sind und auch bei längerer Temperaturlagerung stabil blieben, während die Vergleichsmuster, die ohne Alkyl(ether)-phosphate hergestellt worden waren, schon nach kurzer Zeit vergelten bzw. sich trennten.

13

<u>Tabelle 1</u>
Tröpfchengröße und Emulsionsstabilität

Zusammensetzung	1	2	3	44	5	6	V1	V2
Emulgade® PL 68/50 Cetearylglucoside (and) Cetaryl Alcohol	7,5	-	7,5	5,0	-	5,0	8,0	-
Eumulgin® VL 75 Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat (and) Cocoglucosides	-	7,5	•	•	5,0	_	•	8,0
Cutina® MD Glyceryl Distearate	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Mineral Oil	12,0	12,0	-	-	-	12,0	12,0	-
Cetiol® 868 Hexyldecanol (and) Hexyllaurate	-	-	12,0	12,0	12,0	-	-	12,0
Crafol® AP56 Sodium Dodecyl Phosphate	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,0	-	_
Hispagel® 200 Polyacrylate	5,0	5,0	. •	-	•	5,0	5,0	-
Glycerol	-	•	3,0	3,0	3,0		-	3,0
Wasser				ad 1	<del></del>	•	<u>_</u>	
Mittlere Tröpfchengröße [µm]	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	25	35
Stabilität								
nach 1 w, 20 °C	+	+	+	+	+	+	+	+
nach 1 w, 40 °C	+	+	+	+	+	+	-	+
nach 4 w, 20 °C	+	+	+	+	+	+	-	
nach 4 w, 40 °C	+	+	+	+	+	+	· <u> </u>	

## Patentansprüche

- 1. Verwendung von Alkyl(ether)phosphaten als Emulgatoren zur Herstellung von Nanoemulsionen.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl(ether)-phosphate der Formel (I) einsetzt,

$$\begin{array}{c}
O\\ | |\\ R^{1}(OCH_{2}CH_{2})_{n}O-P-O(CH_{2}CH_{2}O)_{m}R^{2}\\ |\\ O(CH_{2}CH_{2}O)_{p}R^{3}\end{array}$$
(I)

50

45

5

10

15

20

25

30

35

in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder ebenfalls einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht sowie die Summe (m+n+p) 0 oder eine Zahl von 1 bis 30 bedeutet.

- 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl(ether)phosphate einsetzt, bei denen es sich überwiegend um Mono/Diester-Gemische handelt.
  - 4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl(ether)

phosphate einsetzt, bei denen es sich überwiegend um Monoester handelt.

- 5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl(ether) phosphate einsetzt, bei denen es sich überwiegend um Diester handelt.
- 6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Co-Emulgatoren Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside einsetzt.
- 7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Co-Emulgatoren Mischungen von Alkylund/oder Alkenyloligoglykosiden mit Fettalkoholen und/oder Polyolpolyhydroxystearaten einsetzt.
  - 8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ölkörper Mineralöle und/oder Guerbetalkohole einsetzt.
- 9. Nanoemulsionen mit mittleren Tröpchendurchmessern kleiner 3 um, enthaltend
  - (a) Alkyl(ether)phosphate,
  - (b) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
  - (c) Mineralöle und/oder Guerbetalkohole und
- 20 (f) Wasser.
  - 10. Nanoemulsionen nach Anspruch 9, dadurch gekennzelchnet, dass sie weiterhin
    - (d) Fettalkohole und/oder
    - (e) Polyolpolyhydroxystearate

enthalten.

*30* 

*2*5

5

25

40

15

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 01 11 4065

	EINSCHLÄGIGE DOK			
ategorie	Kennzelchnung des Dokuments m der maßgeblichen Telle	it Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
	EP 1 013 338 A (OREAL) 28. Juni 2000 (2000-06-2 * Seite 2, Zeile 6 - Zei 1-6 *	28) ile 42; Ansprüche	1-5	B01F17/00 A61K7/00
	DE 196 32 043 A (HENKEL 12. Februar 1998 (1998-0 * Seite 2, Zeile 39 - Se	02-12)	1-10	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Ci.7)
				B01F A61K
er vorli	egende Recherchenbericht wurde für alle	Patentansprüche erstellt		
F	Techerchenort	AbsolituBdatum der Recherche		Prüler
M	ÜNCHEN	9. August 2001	De W	aha, R
: von be : von be andere	EGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE sonderer Bedeutung allein betrachtet sonderer Bedeutung in Verbindung mit einer in Veröffentlichung derselben Kategorie logischer Hintergrund shriftliche Offenbarung		unde ilegende Thi iment, das jecoch edatum veröffentili angeführtes Doku	eorlen oder Grundsätze erst am oder cht worden ist

PO FORM 4403 to 82

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 4065

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument EP 1013338 A		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung 30-06-2000 11-07-2000	
		28-06-2000	FR 2787728 A JP 2000191502 A		
DE	19632043	A	12-02-1998	KEINE	
			•		
					. •

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)